

## SURFACE TREATMENT METHOD

Patent Number: JP5006880  
Publication date: 1993-01-14  
Inventor(s): NISHINO HIROTAKE; others: 02  
Applicant(s): TOSHIBA CORP  
Requested Patent: ☐ JP5006880  
Application Number: JP19910157058 19910627  
Priority Number(s):  
IPC Classification: H01L21/302; H01L21/28; H01L21/304  
EC Classification:  
Equivalents: JP3086719B2

### Abstract

**PURPOSE:**To provide a surface treatment method wherein halogens which are left on the surface of a semiconductor or a metal can be removed simply.

**CONSTITUTION:**In a surface treatment method wherein a spontaneous oxide film and a halogen contaminant layer on the surface of a substrate to be treated are removed, an Al alloy thin film 22 is formed on an Si substrate 20 via a thermal oxide film 21. The method is featured in the following manner: regarding the substrate, to be treated, wherein a CVD oxide film 23 having an opening in one part on it, a spontaneous oxide film 25 formed on the surface of the Al alloy thin film 22 is removed by using BCl<sub>3</sub> gas; after that, 2H<sub>6</sub> gas is brought into contact with the surface of the substrate to be treated without exposing the substrate to the air; a halogenide layer 26 which contains B and is removed; and a W thin film 27 is formed selectively on the Al alloy thin film 22 without exposing the substrate to be treated to the air.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-6880

(43)公開日 平成5年(1993)1月14日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/302	N	7353-4M		
21/28	A	7738-4M		
21/302	F	7353-4M		
21/304	3 4 1 M	8831-4M		

審査請求 未請求 請求項の数3(全14頁)

(21)出願番号 特願平3-157058

(22)出願日 平成3年(1991)6月27日

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 西野 弘剛

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

(72)発明者 早坂 伸夫

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

(72)発明者 岡野 晴雄

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

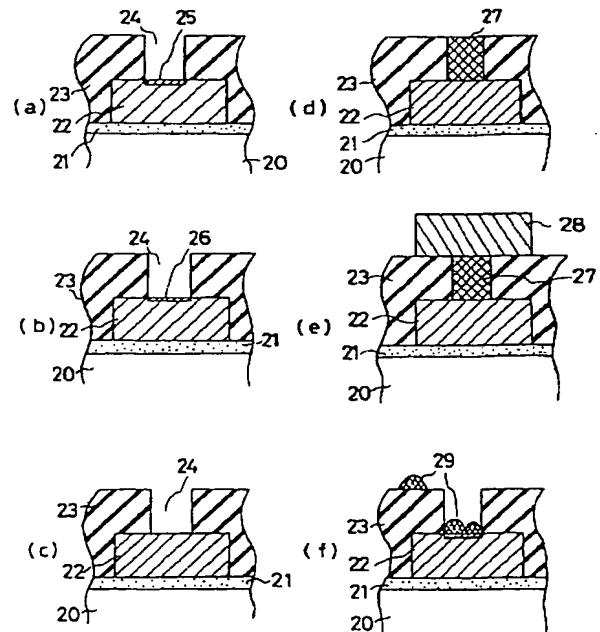
(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦

(54)【発明の名称】 表面処理方法

(57)【要約】

【目的】 半導体や金属表面に残留したハロゲンを簡易に除去することのできる表面処理方法を提供すること。

【構成】 被処理基体の表面の自然酸化膜及びハロゲン汚染物層を除去するための表面処理方法において、Si基板20上に熱酸化膜21を介してAl合金薄膜22を形成し、その上に一部開口を有するCVD酸化膜23を形成した被処理基体に対し、Al合金薄膜22の表面に形成された自然酸化膜25をBCl<sub>3</sub>ガスを用いて除去したのち、被処理基体を大気に晒すことなく、基体表面にB<sub>2</sub>H<sub>6</sub>ガスを接触させてBやClを含むハロゲン化物層26を除去し、次いで被処理基体を大気に晒すことなく、Al合金薄膜22上にW薄膜27を選択的に形成することを特徴とする。



1.

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくともハロゲン元素を含むガスを用いた処理工程を経た被処理基体の表面に、COガス、NOガス、及び分子内に水素元素、CO、NOの少なくとも一つを含む化合物ガスの少なくとも一つを含むガスを接触させることを特徴とする表面処理方法。

【請求項2】被処理基体の表面に形成された自然酸化膜を少なくともハロゲン元素を含むガスを用いて除去する工程と、次いで前記被処理基体を大気に晒すことなく、該基体表面にCOガス、NOガス、及び分子内に水素元素、CO、NOの少なくとも一つを含む化合物ガスの少なくとも一つを含むガスを接触させる工程と、次いで前記被処理基体を大気に晒すことなく、該基体の表面に所定の薄膜を形成する工程とを含むことを特徴とする表面処理方法。

【請求項3】少なくともハロゲン元素を含むガスを用いた処理工程を経た被処理基体の表面に、電子線を照射することを特徴とする表面処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体素子の製造技術に係わり、特にハロゲン元素を含むガスを用いた処理工程を経ることにより表面に残留したハロゲンを除去するための表面処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体素子の製造においては、Si等の半導体やAl等の金属の表面に自然酸化膜が形成されることが問題となる。例えば、自然酸化膜が形成された半導体上に膜を堆積すると、得られる膜は自然酸化膜を除去して形成した膜に比べて膜質が劣り、また膜と下地との接触抵抗が大きくなる。半導体と絶縁物の間で選択的に薄膜を堆積させる選択CVDなどの選択プロセスにおいても、絶縁物である自然酸化膜が半導体表面に形成されていると、CVDの選択性が低下する。

【0003】そこで最近、自然酸化膜を除去する方法が種々検討されている。自然酸化膜は一旦除去しても大気に晒すと再形成されるため、真空中或いは不活性ガス雰囲気中で、ドライエッチングにより自然酸化膜を除去する試みが成されている。その多くは、ハロゲン元素を含む活性種を用いるものである。例えば、Siの自然酸化膜であれば、CF<sub>4</sub>やSF<sub>6</sub>等のフッ素元素を含むガスのプラズマエッチングやダウンフローエッチング、HFガスやHFを含む固体や液体(NH<sub>4</sub>F、F<sub>2</sub>、HSO<sub>3</sub>F等；ガスの凝縮により生成)を用いたエッチングが提案されている。しかしながら、このようなハロゲン元素を含む活性種を用いて自然酸化膜を除去すると、自然酸化膜除去後の表面が活性であるため、表面にハロゲンが残留してしまう。即ち、半導体表面に半導体のハロゲン化合物層が形成され、このハロゲン化合物層もまた自然酸化膜同様、堆積膜の膜質の劣化や電気抵抗の増大、選択プロ

2.

セスの選択性の低下などを引き起こす。

【0004】さらにハロゲンは、ハロゲンガスを用いた処理を内部で行う反応容器の壁面やハロゲンガスを扱うバルブ等の真空部品、配管等の金属表面にも残留するが、このハロゲンは、水分と反応して酸を生成し、金属表面を溶かしてリークの原因となる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】このように従来、ハロゲンガスを用いて処理すると、半導体や金属表面にハロゲンが残留するが、このハロゲンは水分と反応して酸を生成し、金属配線を断線させたり、その上に形成する膜の膜質を劣化させたり、接触抵抗を増大させるなどの問題を生じる。また、処理装置内部に残留したハロゲンにより、反応容器や真空部品、配管等が腐食され、リークが生じる問題もあった。

【0006】本発明は、上記事情を考慮してなされたもので、その目的とするところは、半導体や金属表面に残留したハロゲンを簡易に除去することのできる表面処理方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の骨子は、被処理体表面に残存するハロゲンを、ガスの供給や電子線の照射により除去することにある。

【0008】即ち本発明（請求項1）は、少なくともハロゲン元素を含むガスを用いた処理工程を経た被処理体の表面に、COガス、NOガス、及び分子内に水素元素、CO、NOの少なくとも一つを含む化合物ガスの少なくとも一つを含むガスを接触させ、被処理基体表面に残留したハロゲンを除去することを特徴とする。

【0009】また、本発明（請求項2）は、被処理基体の表面に形成された自然酸化膜を少なくともハロゲン元素を含むガスを用いて除去したのち、大気に晒すことなく被処理基体表面にCOガス、NOガス、及び分子内に水素元素、CO、NOの少なくとも一つを含む化合物ガスの少なくとも一つを含むガスを接触させ、次いで被処理基体を大気に晒すことなく該基体の表面に所定の薄膜を形成することを特徴とする。

【0010】また、本発明（請求項3）は、少なくともハロゲン元素を含むガスを用いた処理工程を経た被処理体表面に、電子線を照射して被処理基体表面に残留したハロゲンを除去することを特徴とする。

【0011】また、本発明の望ましい実施態様としては、以下に述べる(1)～(10)があげられる。

(1) ハロゲン元素を含むガスを用いた処理工程は、被処理基体の表面に形成された金属或いは半導体の自然酸化膜を除去する処理、又は被処理基体の表面に形成された金属、半導体、有機物、絶縁膜のエッチング処理である。

(2) 被処理基体の表面は、半導体素子形成に用いられる半導体や金属の表面、又はハロゲン元素を含むガスに晒

される真空部品、反応容器、ガス配管のいずれかの表面である。

【0012】(3) 水素元素を含む化合物分子は、 $B_2H_6$ 、 $B_2H_4$ 、 $B_2C_2H_2$ 、 $C_2H_2$ 、 $C_2H_4$ 、 $C_2H_6$ 、 $C_2H_2$ 、 $NH_3$ 、 $NHR_1R_2$  ( $R_1$ 、 $R_2$  =  $C_2H_5$ )、 $N_2H_4$ 、 $SiH_4$ 、 $PH_3$ 、 $H_2S$ 、 $GeH_4$ 、 $AsH_3$ 、 $HCN$ 、 $CsH$ 、 $HI$ のいずれかである。

(4) COを含む化合物分子は、 $C_2O_2$ 、カルボニル化合物、カルボン酸のいずれかである。

(5) NOを含む化合物分子は、 $N_2O$ である。

【0013】(6) 被処理基体の表面に電気的に中性なガスを接触させる際に、被処理基体表面に、加熱、電子線照射、光照射のいずれかを施す。

(7) (6) において、加熱処理を施す際には、被処理基体を電気的に中性なガスが熱解離する温度以上に加熱する。

(8) (6) において、電子線或いは光を照射する際には、電気的に中性なガスの解離エネルギーよりも大きなエネルギーを持った電子線或いは光を用いる。

(9) (6) において、光は電気的に中性なガスが吸収せず、かつ金属或いは半導体の仕事関数以上のエネルギーを持った光である。

(10) 薄膜の形成工程は、WF<sub>6</sub>ガスをを用いたWの選択CVDである。

【0014】

【作用】本発明によれば、前述したガスをを用いることにより半導体や金属表面に残留したハロゲン還元処理して除去することができる。その結果、金属配線の腐食を抑制したり、熱酸化膜や結晶の膜質を向上させたり、高選択CVD、高選択エッチングの選択性を上げたり、接

触抵抗の低い膜形成などが可能となる。また、ハロゲン

ガスをを用いる真空部品や配管などの腐食を抑制することも可能となる。

【0015】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参照して説明する。

(第1の実施例)  
【0016】図1は、本発明の第1の実施例方法に使用した表面処理装置の概略構成を示す断面図である。反応容器11内には、試料(被処理基体)10が載置される試料台13と、これに対向配置した電極14が収納されている。試料台13の内部には試料10を加熱するためのヒータ15が埋め込まれており、このヒータ15により試料10は例えば500℃まで加熱される。電極14には、13.56MHzの高周波が印加され、この高周波印加により反応容器11内にプラズマが発生される。また、16はガス導入口、17はガス排気口であり、反応容器11内は10<sup>-5</sup>Torr台まで真空排気されるものとなっている。

【0017】次に、図1の装置を用いて多層配線を形成する工程を、図2(a)～(f)を参照して説明する。

まず、図2(a)に示すように、Si基板20上に厚さ10nmの熱酸化膜21、厚さ800nmの第1層Al合金薄膜22を形成し、Al合金薄膜22をパターニングした後、厚さ800nmのCVD酸化膜23を堆積し、反応性イオンエッチングによりビアホール24を形成する。この試料10を、図1に示した表面処理装置の試料台13上に載置し、容器11内を真空排気した。このとき、ビアホール24の第1層Al合金薄膜22の表面には自然酸化膜25が形成されていた。

【0018】次いで、ガス導入口16からBCl<sub>3</sub>、ガス50sccmを導入し、反応容器11内を0.1Torrに保つと共に電極14に13.56MHzの高周波を印加し、BCl<sub>3</sub>ガスのプラズマを発生させた。約1分間の処理により、自然酸化膜(AI<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)25は、Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>や(BClO<sub>2</sub>)として除去された。しかし、その結果、図2(b)に示すようにビアホール24の第1層Al合金薄膜22の表面にBやClを含むハロゲン化物層26が形成された。

【0019】次いで、ガス導入口16よりB<sub>2</sub>H<sub>6</sub>ガス50sccmを導入し、試料10を100℃に加熱して10分間保持した。B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>は試料表面で分解し、図2(c)に示すようにハロゲン化物層26のClはHClやBCl<sub>3</sub>として除去された。

【0020】次いで、ガス導入口16からWF<sub>6</sub>ガス10sccm、SiH<sub>4</sub>ガス30sccmを導入し、試料10を200℃に保持した。この処理により、W薄膜27がビアホール24の第1層Al合金薄膜22の表面のみに選択的に、かつ均一性良く堆積した。約5分間の処理により、図2(d)に示すように、ビアホール24はW薄膜27で完全に埋め込まれた。

【0021】次いで、図2(e)に示すように、Al合金薄膜28を堆積し、パターニングして2層目の配線を形成した。このようにして形成された多層配線の配線抵抗は十分低かった。

【0022】これに対し、BやClを含むハロゲン化物層26を除去せずにW薄膜を形成すると、図2(f)に示すように、不均一なW薄膜29が形成され、またAl合金薄膜22上だけでなく、CVD酸化膜23上にもW薄膜29が堆積した。配線抵抗も、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>処理を行ったものに比べて約1桁高かった。

【0023】このように本実施例方法によれば、自然酸化膜15を除去したのちに残留するハロゲン化物層26をB<sub>2</sub>H<sub>6</sub>ガスの導入により除去することによって、選択性の高い選択CVDを行うことができ、ビアホール24をW薄膜27で完全に埋め込み、配線抵抗の低い多層配線を形成することができる。

(第2の実施例)

【0024】この実施例は、コンタクトホールへのWの

埋め込みに関するものであり、第1の実施例とおよそ同じである。即ち、第1層Al合金配線ではなく、Siの不純物拡散層にWを堆積させるが、Si表面の自然酸化膜除去には、F<sub>2</sub>、プラズマやF<sub>2</sub>、ガスダウンフローエッチング等、F元素を含むガスが用いられる。その結果Si表面にはFが残留するが、このFは、例えばSi基板を約300℃に保ちながらSiH<sub>4</sub>、ガスに晒すことで除去できる。これは、SiH<sub>4</sub>がSi表面で分解し、生じたHやSiがFをHFやSiF<sub>4</sub>、として除去するためである。

【0025】この場合も、先に説明した第1の実施例と同様に、コンタクトホールに高い選択性で均一なW薄膜を堆積することができ、コンタクト抵抗の低いコンタクトを形成することができる。

【0026】なお、上記実施例におけるSiH<sub>4</sub>、ガス処理を、例えば基板温度を室温に保ちながら、ArFレーザ(193nm)のようにSiの仕事関数(約4.8eV)よりも高いエネルギーを持ち、かつSiH<sub>4</sub>、ガスによる吸収が少ない光を照射する処理に変えてもよい。この場合、コンタクトホールのSiから光電子が放出され、この電子がSiH<sub>4</sub>、ガスを分解、生じたSiやHでSi表面のFが除去される。この方法を用いると、Si表面のFが酸化膜上のFよりも速かに除去され、W堆積の際の選択性もより向上する。

(第3の実施例)

【0027】図3は、第3～第5の実施例方法で用いる表面処理装置の概略構成を示す断面図である。この装置は、自然酸化膜やハロゲンを除去するための処理室31と、酸化、不純物拡散、単結晶成長等のプロセスを行うためのプロセス室32から構成されており、試料30はゲートバルブ33を介して表面が大気に晒されることなく、処理室31とプロセス室32の間を搬送される。処理室31内で試料30は、ヒータ34が埋め込まれた試料台35上に載置され、試料台35の上で約500℃まで加熱される。

【0028】36は電子線源であり、試料30の全面に電子線を照射することができる。また、ガス導入口37aから導入されたガスはガス排気口37bから排気される。プロセス室32は、ガス導入口38a、ガス排気口38b、試料を1000℃まで加熱できるヒータ39を備えており、酸素、不純物ガス、堆積ガスなどをガス導入口38aから導入することにより、酸化、不純物拡散、単結晶成長などのプロセスを行うことができる。次に、図3の装置を用いて、シリコンの熱酸化膜を形成する工程について、図4(a)～(e)を用いて説明する。

【0029】まず、硫酸/過酸化水素水混合液や塩酸/過酸化水素水混合液を用いて表面の金属汚染や有機物を除去したシリコン基板を、図3に示す装置の試料台35の上に載置し、処理室31の内部を真空排気する。この

とき、図4(a)に示すように、シリコン基板40の表面には自然酸化膜41が形成されていた。

【0030】次いで、ガス導入口37aからHFガスを導入し、処理室31内を100Torrに保った。この処理により、自然酸化膜(SiO<sub>2</sub>)41はSiF<sub>4</sub>、やHFとして除去された。処理後のSi表面は、図4(b)に示すようにHやFで覆われていた。即ち、ハロゲンの残存層42が形成されていた。

【0031】次いで、処理室31内を10<sup>-7</sup>Torr台まで真空排気したのち、試料30を約300℃に保ったまま、500eVの電子線を約20分間照射した。その結果、図4(c)に示すようにFで汚染された層42が除去され、部分的にHで覆われた表面が得られた。これは、電子線照射によりSi表面のFがF<sub>2</sub>、やSiF<sub>4</sub>、HFとして除去され、Hの一部もH<sub>2</sub>、やSiH<sub>4</sub>、として脱離したためである。

【0032】次いで、ガス導入口37aからArガスを導入し、処理室31の内部を大気圧に戻した後、内部がArガスで置換されたプロセス室32に、試料30をゲートバルブ33を介して搬送する。このとき、試料30の表面が大気に晒されることはない。

【0033】次いで、試料30を約900℃に加熱したまま、ガス導入口38aから酸素ガスを導入し、図4(d)に示すように約5nmの熱酸化膜43を形成した。このようにして形成した熱酸化膜43の絶縁耐圧を測定したところ、95%が8kV/cm以上の絶縁破壊耐圧を示した。このように本実施例により、高い絶縁破壊耐圧を有する高品質の熱酸化膜を形成できた。

【0034】これに対して、上述のF除去処理を施さずに熱酸化を行って形成された熱酸化膜は80%しか8kV/cm以上の耐圧を示さなかった。これは、図4(e)に示すように、熱酸化膜43とSi基板40の間にF汚染層44が形成されているためである。

(第4の実施例) 本発明の第4の実施例として、シリコン基板上にシリコン単結晶を成長する方法について説明する。

【0035】まず、第3の実施例と同様に、硫酸/過酸化水素水混合液や塩酸/過酸化水素水混合液を用いてシリコン基板表面の金属汚染や有機物を除去し、さらに処理室31内でHFガスにより自然酸化膜を除去する。次いで、ガス導入口37aからH<sub>2</sub>ガスを導入し、処理室内部を10<sup>-7</sup>Torrに保持したまま、試料30を約400℃に加熱すると共に、試料表面に100eVの電子線を15分間照射した。この処理により、HFガスを用いた処理によりSi表面に残留したFが、HFやF<sub>2</sub>、SiF<sub>4</sub>、となり除去された。

【0036】次にこの試料を、真空排気されたプロセス室32に表面を大気に晒すことなく搬送した後、ガス導入口38aからSiH<sub>4</sub>、Cl<sub>4</sub>ガスを導入すると共に試料を約1000℃に加熱し、Siをエピタキシャル成長

させた。このようにして形成した単結晶Siは、膜厚が均一であり、欠陥も殆ど見られなかった。これに対して、Fを除去せずにエヒタキシャル成長させたものは、不均一にSiが成長し、また非常に欠陥が多かった。このように本実施例によれば、高品質の単結晶Siを成長させることができた。

(第5の実施例) 本発明の第5の実施例として、不純物拡散工程について説明する。

【0037】まず、シリコン基板表面の金属汚染や有機物汚染等をウェット洗浄により除去した後、この試料30を図3に示した処理室31の試料台35上に載置し、処理室内部を真空排気する。

【0038】次いで、固体のNH<sub>3</sub>Fを加熱し、生じたガスをガス導入口37aから導入すると、試料表面で再びNH<sub>3</sub>Fが形成される。このNH<sub>3</sub>Fは自然酸化膜SiO<sub>2</sub>と反応し、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>とH<sub>2</sub>Oを形成する。H<sub>2</sub>Oはすぐにガスとして排気されるが、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>も試料を1000℃以上に加熱することでNH<sub>3</sub>、HF、SiF<sub>4</sub>に分解し、除去される。この

ような処理により自然酸化膜を除去したSi表面はFとHで覆われている。

【0039】次いで、シュウ酸の結晶((COOH)<sub>2</sub>)を120℃に加熱して昇華させ、生じた気体をガス導入口37aから処理室31内に導入し、試料30を300℃に保ったまま10分間保持した。この処理によりSi表面のFは除去された。これは、シュウ酸が試料表面で分解してCO、CO<sub>2</sub>、HCOOH等が生じ、これらのうちCOやHCOOHがFと反応、COF、COF<sub>2</sub>、HFなどが生成してFが除去されたものと考えられる。

【0040】次いで、試料30を大気に晒すことなくプロセス室32に搬送した後、試料30を約500℃に保ったままガス導入口38aからAsH<sub>3</sub>を導入し、AsをSi内部に拡散させた。その結果、均一な拡散層が形成できた。これに対してFを除去せずにAsを拡散させた試料では、不均一にAsが拡散しており、また拡散したAsも少なかった。これはSi表面に残留したFが拡散を阻害したためである。このように本実施例によれば、効率の良い、均一な不純物拡散を行うことができる。

(第6の実施例) 本発明の第6の実施例として、Al合金薄膜の異方性ドライエッチング加工とレジスト除去について述べる。

【0041】図5は、本実施例で用いる表面処理装置の概略構成を示す断面図である。試料50は、反応容器51内に収納された試料台52上に載置される。また、図示していないが、試料台52には回転機能が備えられており、試料50はその中心を軸として水平方向に回転される。反応容器51には、ガス導入口53aから放電管54を介してガスが導入され、ガス導出口53cから排

気される。また、反応容器51内に、ガス導入口53bから直接ガスを導入することもできる。

【0042】放電管54には、導波管55に接続されたキャビティ57が設置され、キャビティ57にはマイクロ波電源56で発生した245GHzのマイクロ波が伝えられる。そして、放電管54の内部にマイクロ波放電を発生させるものとなっている。

【0043】反応容器51の内部には、試料台52に対向して電極58が設けられており、この電極58に13.56MHzの高周波を印加することにより高周波放電が生起される。また、反応容器51の上壁部には石英窓59が設置されており、この窓59を通して試料50に光を照射することが可能となっている。次に、Al合金薄膜の異方性ドライエッチング加工とレジスト除去について、図6の工程断面図を用いて説明する。

【0044】まず、図6(a)に示すように、Si基板60上に熱酸化により100nmの酸化膜61を形成し、スパッタにより500nmのAl-Si-Cu合金薄膜62を堆積する。さらに、レジスト63を塗布した後、フォトリソグラフィによりレジスト63をパターンニングする。

【0045】次いで、この試料50を図5に示した装置の試料台52上に載置し、反応容器51内を真空排気したのち、ガス導入口53aからBCl<sub>3</sub>、ガス30sccmを導入し、反応容器51の内部を0.03Torrに保つ。さらに、電極58に13.56MHzの高周波を印加し、BCl<sub>3</sub>ガスのプラズマを発生させてAl合金薄膜62表面の自然酸化膜を除去する。

【0046】次いで、BCl<sub>3</sub>に代えてCl<sub>2</sub>、ガス50sccmを導入し、反応容器51の内部を0.01Torrに保って電極58に高周波を印加し、Cl<sub>2</sub>プラズマを発生させる。10分間処理することにより、図6(b)に示すようにAl合金薄膜62は垂直にエッチングされた。このとき、Al合金薄膜62の側壁には、Clを含む汚染層64が形成された。

【0047】次いで、CF<sub>4</sub>、ガス50sccm、O<sub>2</sub>、ガス500sccmをガス導入口53aから導入し、反応容器51の内部を0.2Torrに保ったまま、放電管54の内部でガスを放電させた。約15分間の処理により、図6

(c)に示すようにレジスト63は除去された。この処理により、Al合金薄膜62の上面にはFを含む層65が形成され、側壁にはClとFを含む層66が形成された。

【0048】次いで、NH<sub>3</sub>、ガス100sccmをガス導入口53aから導入し、反応容器51の内部を1Torrに保ったまま、石英窓59を介してArFレーザ光(波長193nm)を試料50に照射し、同時に試料50を回転させた。NH<sub>3</sub>はArFレーザ光により分解し、Hラジカルを生成する。このHラジカルは汚染層65、66のFやClと反応し、これらをHF、HClとして除去す

るため、図6(d)に示すように汚染層65、66を除去することができた。

【0049】このようにしてFやClの除去処理を行ったものは、大気に晒しても全く腐食を生じなかった。これに対し、上記の処理を行わなかったものは、95%が腐食を起こし、Al合金薄膜が断線した。このように本実施例によれば、Al合金薄膜表面のハロゲンを除去し、腐食を抑制することができた。

【0050】なお、本実施例では、ハロゲンをを用いた処理とハロゲンを除去する処理を同一容器で行っているが、別の容器で行ってもよい。但し、試料を搬送する際、雰囲気をコントロールせずに表面をそのまま大気に晒すと腐食が生じるため、搬送を窒素ガスなどの不活性なガス中や真空中で行うか、本実施例のように同一容器内で表面を大気に晒さずに連続して処理を行う方が望ましい。

【0051】また、上記実施例ではCF<sub>4</sub>、O<sub>2</sub>混合ガスを放電させ、生じた活性種を用いてレジストを除去しているが、他のハロゲンを含むガスを用いて除去することもできる。例えば、ガス導入口53aからNF<sub>3</sub>、ガス50sccmを導入し、放電管54で放電させると共に、ガス導入口53bからH<sub>2</sub>Oガス100sccmを導入すると約5分間の処理でレジストは除去された。このときもAl合金薄膜62表面にFが残留したが、上記実施例で述べた方法により完全に除去され、処理後に試料を大気に晒しても全く腐食は生じなかった。

(第7の実施例) 本発明の第7の実施例として、コンタクトホールへのWの埋込みについて、図7の工程断面図を参照して説明する。

【0052】まず、図7(a)に示すようにシリコン基板70の上に層間絶縁膜71を形成した後、反応性イオンエッチングによりコンタクトホール72を開孔し、コンタクトホール72に露出した基板表面に不純物拡散層73を形成する。

【0053】次いで、図7(b)に示すように、スパッタにより100nmのTi膜74を形成する。続いて、図7(c)に示すように、700℃で20分アニールしてコンタクトホール底部のTiをシリサイド化してTiSi<sub>2</sub>膜75を形成し、さらに試料を硫酸/過酸化水素水に浸して、未反応のTiを除去する。このとき、TiSi<sub>2</sub>膜75の表面には、自然酸化膜76が形成されていた。

【0054】次に、この試料10を図1に示した反応容器11内の試料台13上に載置し、容器内部を真空排気する。次いで、ガス導入口16からHeで希釈したF<sub>2</sub>を導入し、反応容器11の内部を0.1Torrに保ったまま、電極14に高周波を印加してF<sub>2</sub>/Heガスのプラズマを発生させた。約2分間、この状態で保持することにより、TiSi<sub>2</sub>表面の自然酸化膜76は除去できたが、図7(d)に示すように、代わりにTiF<sub>3</sub>やSi

F<sub>2</sub>、といったFを含む層78で覆われた。

【0055】次いで、F<sub>2</sub>/Heガスをガス排気口17から排気した後、COガスをガス導入口16から導入し、反応容器11内部を0.6Torrに保ったまま、試料10を350℃に加熱し、10分間保持した。この処理により、図7(e)に示すように、TiSi<sub>2</sub>膜表面のFを含む層78は除去された。これは、FをCOがCOF<sub>2</sub>やCOF<sub>3</sub>として引き抜いたためと考えられる。

【0056】次いで、COの代わりにWF<sub>6</sub>/SiH<sub>4</sub>混合ガスをガス導入口16から反応容器内部に導入し、試料10を250℃に加熱して5分間保持した。その結果、図7(f)に示すように、コンタクトホール72はW膜79で埋め込まれた。この時、WはTiSi<sub>2</sub>膜75の表面からのみ成長し、絶縁膜71の上には全く成長しなかった。また、コンタクト抵抗は十分低かった。これに対して、COを用いた処理を行わなかったものは、Wが異常成長したり、絶縁膜71の上にも成長したり、コンタクト抵抗が高いなどの問題を生じた。

【0057】このように本実施例によれば、F<sub>2</sub>/Heガスプラズマを用いた自然酸化膜除去処理によりTiSi<sub>2</sub>表面に形成されたFを、COガスの導入により除去することができ、Wの選択CVDの選択性向上やコンタクト抵抗の低減をはかることができた。

(第8の実施例) 本発明による第8の実施例として、多層配線の形成について、図2を参照しながら説明する。本実施例は、第1の実施例と概略は同じである。

【0058】まず、図2(a)に示すように、Si基板20の上に100nmの熱酸化膜21、800nmの第1層Al合金膜22を形成し、Al合金膜をパターンニングした後、CVD酸化膜23を堆積し、CHF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>混合ガスをを用いた反応性イオンエッチングによりビアホール24を開孔する。

【0059】この試料10を図1に示した反応容器11の試料台13に載置し、容器11内を真空排気する。このとき、第1層Al合金膜22の表面にはFを含む層が形成されていたが、ガス導入口16よりCOガスを導入し、試料10を300℃に加熱しながら10分間保持することにより、このFはCOF<sub>2</sub>やCOF<sub>3</sub>として除去され、図2(a)に示すように、自然酸化膜(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)25のみがAl合金膜の表面に形成していた。

【0060】次いで、ガス導入口16からBCl<sub>3</sub>、ガス50sccmを導入し、反応容器11内を0.3Torrに保ちながら、電極14に高周波を印加し、BCl<sub>3</sub>ガスのプラズマを発生させた。約2分間処理することにより、自然酸化膜(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)25は、Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>や、(BClO)<sub>2</sub>として除去された。しかし代わりに、図2(b)に示すように、表面にはClを含む層26が形成された。

【0061】次いで、ガス導入口16よりCOガスを導入し、試料10を300℃に加熱しながら10分間保持



した。この処理により、図2(c)に示すように、層26のC1は、COC1やCOC1<sub>2</sub>として除去された。  
 【0062】次いで、ガス導入口16からWF<sub>6</sub>/SiH<sub>4</sub>混合ガスを導入し、試料10を200℃に加熱した。この処理によってW膜が、Al合金膜22の上のみに選択的に推積し、CVD酸化膜23上には全く推積しなかった。約5分間の処理により、図2(d)に示すように、ビアホール24にW膜27が完全に埋め込まれた。さらに、図2(e)に示すように、Al合金膜を形成、パターニングして、第2層目のAl配線28を形成した。

【0063】このようにして形成された多層配線の配線抵抗は十分低かった。これに対し、C1を除去せずにWを形成すると、図2(f)に示すように、不均一なW膜29が成長し、またCVD酸化膜23の上にもW膜29が成長した。また、W/Al界面に残留しているC1により、Al合金に腐食が生じた。

【0064】このように、本実施例によれば、選択性の高いWの選択CVDが行え、ビアホール24を完全に埋め込んで、配線抵抗が低く、腐食が生じない、信頼性の高い多層配線を形成することができた。

(第9の実施例)

【0065】本発明の第9の実施例として、図6を参照しながら、Al合金薄膜のドライエッチング加工とレジスト除去について述べる。この実施例は、第6の実施例とおおよそ同じである。

【0066】まず、図6(a)に示すように、Si基板60上に熱酸化により100nmの酸化膜61を形成し、その上にスパッタにより厚さ800nmのAl-Si-Cu合金膜62を推積する。さらに、この上にレジスト63を塗布し、フォトリソグラフィーによりレジスト63をパターニングする。

【0067】次いで、この試料を図5に示した反応容器51内に収納し、真空排気した後、ガス導入口53aからBCl<sub>3</sub>、ガス10sccm、Cl<sub>2</sub>、ガス30sccmを導入し、反応容器51の内部を0.06Torrに保ったまま、電極58に13.56MHzの高周波を印加してBCl<sub>3</sub>/Cl<sub>2</sub>混合ガスのプラズマを発生させる。10分間の処理により、図6(b)に示すように、Al合金膜62は垂直にエッチングされた。このとき、Al合金膜62の側壁には、Clを含む汚染層64が形成された。

【0068】次いで、CF<sub>4</sub>/ガス30sccm、O<sub>2</sub>/ガス300sccmをガス導入口53aから導入し、反応容器51の内部を0.3Torrに保ったまま、放電管54内でCF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>混合ガスを放電させた。約20分間の処理により、図6(c)に示すようにレジスト63は除去された。このような処理を経たAl合金膜62の上面にはFを含む層65が、側壁にはClとFを含む層66が形成されていた。

【0069】次いで、CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>混合ガスの代わり

に、COガスをガス導入口53aから導入し、試料50を約300℃に保ったまま10分間保持した。この処理によって、図6(d)に示すように、Al合金膜62表面のFやClは、COF<sub>2</sub>やCOC1<sub>2</sub>として除去された。

【0070】このようにAl合金表面のFやClを除去した試料は、大気に晒しても全く腐食を生じなかった。これに対して、除去処理を行わなかったものは、約90%の配線に腐食が発生し、断線した。このように本実施例によれば、Al合金表面のハロゲンを除去することができ、腐食を抑制して配線の信頼性を向上させることができた。

(第10の実施例)

【0071】本実施例は、ハロゲンの除去を真空部品の表面に適用したものである。即ち、図1に示したような反応容器11内で、ハロゲンを含むガスをを用いたエッチングやCVDなどを行うと、反応容器11の壁面にはハロゲンが残留し、容器11内に残留した水分などと反応して酸となり、容器壁面を腐食する。

【0072】本発明を適用し、ハロゲンガスをを用いた処理を行った後、COガスを流しながら、容器壁面を約150℃に加熱することでハロゲンは除去され、腐食は全く生じなくなった。

(第11の実施例) 本実施例は、第7の実施例の変形例で、第7の実施例と異なる点はTiSi<sub>2</sub>表面の自然酸化膜の除去方法にある。

【0073】即ち、TiSi<sub>2</sub>膜75の表面の自然酸化膜76を、図1に示した装置の代わりに図5に示した装置を用いて除去する。具体的には、ガス導入口53aからSF<sub>6</sub>、ガス30sccm、H<sub>2</sub>Oガス60sccmを導入し、反応容器51の内部を5Torrに保ったまま、キャビティ57に2.45GHzのマイクロ波(300W)を印加し、SF<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>O混合ガスを放電させて10分間保持する。これによって、TiSi<sub>2</sub>膜75の表面に、HF、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HSO<sub>3</sub>Fなどを含む液体を形成して自然酸化膜76を除去する。

【0074】このような処理により自然酸化膜76を除去すると、TiSi<sub>2</sub>膜75の表面にはTiF<sub>3</sub>やSiF<sub>4</sub>に加えて、S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>、SO<sub>3</sub>F<sub>2</sub>、SF<sub>6</sub>などのイオウやイオウ化合物78が残留する。第7の実施例と同様に、COガスを流しながら試料を350℃に加熱し、10分間保持したところ、TiF<sub>3</sub>やSiF<sub>4</sub>のようなフッ化物に加えて、イオウやイオウ化合物も除去された。これは、COがSを引き抜き、OCSガスとして除去されたためと考えられる。

【0075】このような処理を施したTiSi<sub>2</sub>膜75上にも、均一性の良い良好なW膜79が形成され、第7の実施例と同様に、選択CVDの選択性の向上、コンタクト抵抗の低減が行えた。

(第12の実施例) 本実施例は、第6の実施例の変形例

で、レジスト除去後の残留ハロゲンを除去する手段として、 $\text{NH}_3$  の代わりに $\text{CO}$ を用いたことにある。

【0076】即ち、図6(b)に示す状態から、レジスト63を $\text{CF}_4/\text{O}_2$ 、或いは $\text{NF}_3/\text{H}_2$ 、 $\text{O}$ ガスを用いて除去した後、 $\text{NH}_3$  ガスを流しながら $\text{ArF}$ レーザ光を当てかわりに、反応容器51内にガス導入口53aから $\text{CO}$ ガスを導入し、試料50を $350^\circ\text{C}$ に加熱、10分間保持した。このような処理によっても、Al合金薄膜62に残留したFは完全に除去され、試料50を大気に晒しても、全く腐食は生じなかった。

【0077】なお、本発明は上述した各実施例に限定されるものではない。実施例では、分子内に水素元素を含む化合物ガスとして、ボランガスや $\text{SiH}_4$ 、 $\text{NH}_3$ を用いているが、カルボランガス( $\text{B}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{H}_{x,y,z}$ )や $\text{B}$ ,  $\text{H}_{x,y,z}$ ,  $\text{B}$ ,  $\text{H}_{x,y,z}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{H}_{x,y,z}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{H}_{x,y,z}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{H}_{x,y,z}$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{H}_x$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{H}_{x,y,z}$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{H}_{x,y,z}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{CsH}$ ,  $\text{HI}$ , さらに $\text{NHR}_1\text{R}_2$  ( $\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{C}, \text{H}$ )、などのガスを試料表面で分解させてもよい。また、このような水素元素を含むガスを試料と離れた場所で放電や光などを用いて分解すれば水素原子が生じるが、この水素原子を試料に供給しても、試料表面のハロゲンを除去することができる。これらの化合物ガスは、水素元素の発生効率が非常に高く、ハロゲンの除去効率を飛躍的に向上させることができる。

【0078】また、実施例では、 $\text{CO}$ ガスを用いてハロゲンを除去しているが、 $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$ 等の $\text{N}$ ,  $\text{O}$ , ガスを用いると、例えばFは $\text{NOF}$ , 等として除去される。さらに、 $(\text{COOH})_2$ 以外の、 $\text{HCOOH}$ や $\text{CH}_3\text{COOH}$ などのカルボン酸、 $\text{HCHO}$ や $\text{CH}_3\text{CHO}$ などのアルデヒド、カルボニル化合物、 $\text{C}_x\text{O}_y$ などを用いても分解によって $\text{CO}$ が生じるためハロゲンを除去できる。さらに本発明では、分子内に水素元素、 $\text{C}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{NO}$ の少なくとも一つを含む化合物分子を含有するガスを用いればよく、また上記したガスの混合ガスを用いてもよい。さらにまた、ハロゲンを除去する表面としては、半導体素子を形成する金属や半導体に限定されるものではなく、第10の実施例で述べた、ハロゲンガスをを用いた処理を内部で行う反応容器の壁面など、ハロゲンガスに晒される反応容器、真空部品、ガス配管の表面のように、腐食が問題となる金属表面に用いてもよい。その他、本発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々変形して適用できる。次に、本発明の別の実施例について説明する。

【0079】これ以降の実施例は、自然酸化膜が形成された半導体(或いは金属)を有する試料を反応容器に収納し、容器内で半導体表面をハロゲン化水素を含む気体、液体、固体のいずれかと接触させたのち、半導体の電位を接地電位、半導体に対向して設置された電極の電位、又は容器壁の電位に対して負に保ちながら、ハロゲ

ン化水素を含む気体、液体、固体を半導体から除去することを特徴とする。

(第13の実施例)

【0080】図8は第13の実施例に係わる表面処理装置の概略構成を示す断面図である。この装置は、試料80が浸される、ハロゲン化水素を含む液体82を保持する容器81と、試料80の半導体素子が形成される面の反対側に設置される電極85と、試料80に対向して設置される対向電極86からなる。ここで、電極85は対向電極86に対して電位が負になるようにバイアスが印加される。また、電極85や電極86は、図8のように液体82の中に設置されていてもよいし、容器81の外に設置されていてもよい。また、図示していないが、試料80と電極85、対向電極86の位置関係及びバイアスの向きを保ったまま、試料80を液体82から引き上げる手段が備えられている。

(第14の実施例)

【0081】図9は第14の実施例に係わる表面処理装置の概略構成を示す断面図である。この装置は、図1に示す装置と類似しており、真空容器91、試料台93、ヒータ95、ガス導入口96a、96b、ガス導出口97及び対向電極98から構成されている。試料台93には、対向電極98に対して電位が負になるようバイアスが印加される。

【0082】この装置は、ガス導入口96a、96bから、ハロゲン化水素を含むガスを導入することで試料表面の自然酸化膜を除去することができ、また $\text{CVD}$ ガスを導入することにより、 $\text{W}$ や $\text{Si}$ などの金属や半導体を試料表面に形成することができる。このようにこの装置は、試料表面の自然酸化膜を除去する装置として、或いは $\text{CVD}$ 装置として、さらに試料表面の自然酸化膜を除去した後、表面を大気に晒すことなくその上に膜を形成する $\text{CVD}$ 装置として用いることができる。

(第15の実施例)

【0083】次に、図8に示した表面処理装置を用いて、コンタクトホールへの $\text{W}$ の埋め込みを行う実施例について説明する。なお、本実施例では、図9に示した装置を、 $\text{W}$ の $\text{CVD}$ 装置として用いる。図10は、その工程の断面図である。

【0084】まず、図10(a)に示すように、シリコン基板100上に厚さ $1\mu\text{m}$ の絶縁膜101を形成した後、 $\text{CF}_4$ と $\text{H}_2$ の混合ガスをを用いた反応性イオンエッチングにより、直径を $1\mu\text{m}$ のコンタクトホール102を開孔し、さらに、 $\text{As}$ のイオンインプランテーションにより拡散層103を形成する。続いて、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ と $\text{H}_2\text{O}_2$ の混合液を用いて、拡散層103の表面の有機物汚染を除去した。この処理により、拡散層103の表面には自然酸化膜104が形成された。

【0085】この試料を、図8に示す容器81の中の1%の $\text{HF}$ 水溶液82の中に浸し、約2分間保持した。次

いで、電極85に-0.5V、対向電極86に+0.5Vのバイアスを印加した。この試料と電極、対向電極の位置関係とバイアスの状態を保持したまま、試料80をHF水溶液から大気へと引き上げ、試料表面に若干付着していたHF水溶液を乾燥した窒素ガスを吹き付けて除去した後、電極85、対向電極86のバイアスを切り、電極85から試料80を離した。この処理を行った後、拡散層103の表面を分析したところ、水素とシリコン以外には、物理吸着した酸素が僅かに検出されただけであった。この表面から、フッ素は検出されなかった。

【0086】このように、拡散層103の表面は、図10(b)に示すように、自然酸化膜やフッ素のない、殆ど水素のみで覆われた表面105となった。これは、試料をHF水溶液から引き上げる時、試料表面の電位を負に保っていたため、試料表面に $F^-$ 、イオンや $OH^-$ イオンは近付くことができず、液中で唯一、正電荷を持ったイオンである $H^+$ イオンがシリコン表面に接近し、吸着したためである。

【0087】次に、試料を図9に示す真空容器91内の試料台93上に載置し、容器91の内部を真空排気した後、試料90を300℃まで昇温し、ガス導入口96aからWF<sub>6</sub>、ガス30sccm、SiH<sub>4</sub>、ガス50sccmを導入して1分間保持した。その結果、図10(c)に示すように、コンタクトホール102はW膜106で完全に埋め込まれた。W膜106の推積形状は非常に良好であり、また絶縁膜101の上には全くW膜106は推積していなかった。また、コンタクト抵抗も、コンタクトホール102をスパッタによりAl合金で埋め込んだ場合と同等であった。これに対して、バイアスを印加せずに、試料をHF水溶液82から引き出し、Wを推積させたものは、5分間WF<sub>6</sub>、SiH<sub>4</sub>、ガスを流しても、図10(d)に示すように、コンタクトホール102を完全に埋め込むことはできなかった。さらに、推積したW膜106は異常な形状をしており、また長時間ガスを流したため、絶縁膜101の上にもW膜107が推積した。また、コンタクト抵抗も図10(c)に示したものよりも約1桁高かった。

【0088】このようにWを推積させる前の表面を、図8、図9の表面処理装置を用いて水素のみで覆われたものにする事により、W膜を良好に推積させ、接触抵抗の低い、W/Si界面を形成することができた。Si表面を覆っている水素はWの推積を殆ど阻害しないが、これは水素の電気陰性度が比較的小さく、WF<sub>6</sub>ガスのSi表面での解離を阻害しないか、WF<sub>6</sub>ガスのFが水素をHFとして除去したためと考えられる。

(第16の実施例) 図11は、表面処理装置の概略構成を示す断面図である。

【0089】この装置は、前記図5に示した装置と類似しており、真空容器111、試料台112、ガス導入口113a、ガス導出口113c、放電管114、導波管

115、マイクロ波電源116、キャビティ117、電極118及びヒータ119等から構成されている。

【0090】ヒータ119は試料台112の内部に埋め込まれており、試料110を200℃まで加熱することができる。また、試料台112は、対向して設置された対向電極118に対して電位が負になるようバイアスが印加される。ガス導入口113aから導入されたガスは、放電管114の中で放電する。放電により生じた活性種のうち、寿命の長いものだけが容器111内に輸送され、試料110の表面に供給されるものとなっている。

(第17の実施例)

【0091】次に、図11に示した表面処理装置を用いた表面処理方法について説明する。本実施例は、シリコン表面の自然酸化膜を図8に示した装置の代わりに図11に示した装置を用いて除去すること以外は、第15の実施例と同じである。即ちまず、図10(a)に示した試料を試料台112上に載置し、真空容器111の内部を真空排気する。次いで、試料110を室温に保ったまま、NF<sub>3</sub>、ガス5sccmとNH<sub>3</sub>、ガス30sccmの混合ガスをガス導入口113aから放電管114に導入し、2.45GHzのマイクロ波を印加して放電させて5分保持した。この処理により、拡散層103表面の自然酸化膜104は、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>とNH<sub>3</sub>Fを含む膜に変化した。NH<sub>3</sub>Fの生成は、NF<sub>3</sub>の放電により生じたFラジカルがNH<sub>3</sub>からHを引き抜いてHFを形成し、HFとNH<sub>3</sub>が結合したものと説明できる。他方、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>は、NH<sub>3</sub>FとSiO<sub>2</sub>が反応してできた生成物である。

【0092】次いで、試料台112に-0.5V、対向電極118に+0.5Vのバイアスを印加し、前記混合ガスを流しながらこの試料110を150℃まで加熱し、30秒間保持して膜を昇華、除去したあと室温に戻し、さらに前記混合ガスの導入を止めて真空容器111の内部を真空排気した。このような処理によって、第15の実施例と同様に拡散層103の表面を、図10

(b)に示すような水素のみで覆われたものにする事ができ、さらにこの表面にWを推積させることで、良好なWの推積、及び接触抵抗の低いW/Si界面を形成することができた。

【0093】なお本実施例では、NH<sub>3</sub>Fの形成にNH<sub>3</sub>とNF<sub>3</sub>の混合ガスの放電を用いたが、NH<sub>3</sub>かNF<sub>3</sub>のどちらか一方を放電させ、真空容器内で混合させたり、NH<sub>3</sub>F粉末を加熱し、生じたガスを真空容器41内に導入したり、NH<sub>3</sub>ガスとHFガスを真空容器41内に導入してもよい。

(第18の実施例)

【0094】この実施例は、第17の実施例での、コンタクトホール底部のSiをピヤホール底部のAl合金に、NH<sub>3</sub>FをNH<sub>4</sub>Clに置き換えたものである。こ

17

の場合も、Al合金表面の自然酸化膜をNH<sub>4</sub>Clを用いて除去した後、バイアスをかけながらNH<sub>4</sub>Clを除去することにより、水素で覆われたAl合金表面が形成され、Al合金上にWを良好に推積させ、ビヤ抵抗の低いW/Al界面を形成することができる。また、このようにして形成したW/Al界面には増素が残留していないので、水がW膜を通してW/Al界面に到達しても腐食は生じない。

(第19の実施例) 第19の実施例としてSiのエピタキシャル成長について説明する。装置としては、図9に示したものをを用いる。

【0095】まず、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>混合液やHCl/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>混合液を用いて、Si基板表面の有機物汚染や重金属汚染を除去する。次に、この試料を図9に示した装置の試料台93の上に載置し、真空容器91の内部を真空排気した後、ガス導入口96bからHFガス20 Torr、H<sub>2</sub>Oガス20 Torrを導入し、5分間保持した。次に、前記ガスを流しながら、試料台93に-0.5 V、対向電極98に+0.5 Vのバイアスを印加し、30秒間保持した後、前記ガスの供給を止め、真空容器91内部を10<sup>-8</sup> Torr以上の超高真空まで真空排気し、次いで前記バイアスを止めた。この処理により、シリコン基板表面の自然酸化膜は除去され、水素のみで覆われた表面となった。

【0096】次に、この試料を1000℃まで加熱した。この昇温過程でシリコン表面の水素は除去された。次にガス導入口96aから、SiH<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>ガス50 sccm、H<sub>2</sub>ガス100 sccmを導入して10分間保持した。この処理により厚さ約1 μmのシリコンがエピタキシャル成長した。このようにして形成されたエピタキシャルシリコンは、全く欠陥を含んでおらず、またシリコン基板との間の界面から、フッ素や酸素などの不純物は検出されなかった。

【0097】これに対して、図9に示す装置を用いて成長させても、自然酸化膜を除去する際、バイアスをかけずにHF、H<sub>2</sub>Oガスを導入したものは、多くの欠陥を含んだシリコンしか成長しなかった。エピシリコンとシリコン基板との界面からはフッ素が検出され、このフッ素が欠陥を誘起させたものと考えられる。このように本実施例方法を用いることで、良質のエピタキシャルシリコン膜を成長させることができた。

(第20の実施例) 第20の実施例として、Siの熱酸化装置について説明する。図12はその概略図である。

【0098】本装置は、前処理室510と熱酸化室520から構成されており、両者は、ゲートバルブ530で仕切られている。前処理室510は、ガス導入口511とガス排気口512と、Siウエハ513を載置する試料台514を備えており、例えば、ガス導入口511からHFを含むガスを導入してSiウエハ513表面の自然酸化膜を除去し、前記HFを含むガスをガス排気口5

18

12から排気することができる。さらに、試料台514には正電極515、負電極516が備えられており、Siウエハ513の素子形成表面517の電位を対向して設置された正電極515よりも低くすることができるものとなっている。

【0099】また、図示してはいないが、この装置にはSiウエハを前処理室510と熱酸化室520の間で搬送することができる。熱酸化室520には、ガス導入口521とガス排気口522に加えて、Siウエハを1000℃まで加熱できるヒータ523を備えており、ガス導入口521から酸素を含むガスを導入して熱酸化を行うことができるものとなっている。

(第21の実施例) 第21の実施例として、図12の装置を用いたSiの熱酸化方法について説明する。

【0100】まず、Siウエハ表面の有機物汚染や重金属汚染などをH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>やHCl/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>液などを用いたウェット処理により除去する。この処理により、ウエハ表面には自然酸化膜が形成された。次に、このウエハを図12に示した前処理室510内の試料台514上に載置し、内部を窒素で置換した後、ガス導入口511から窒素で希釈したHFガスとCH<sub>4</sub>、OHガスを導入し、約5分保持した。

【0101】続いて、正電極515に+0.5 V、負電極516に-0.5 Vのバイアスをかけ、試料の素子形成表面の電位を正電極515よりも負に保ちながら、前記窒素で希釈したHFガスとCH<sub>4</sub>、OHガスを排気し、前処理室510内部を再び窒素で置換した。これらの処理によりSiウエハ表面の自然酸化膜は除去され、水素で覆われた。

【0102】次に、Siウエハを、ゲートバルブ530を介して、予め内部が窒素で置換された熱酸化室520に搬送した。熱酸化室520内部でSiウエハを900℃まで加熱すると共にガス導入口521から窒素希釈の酸素ガスを導入し、約60分保持した後、再びSiウエハを前処理室510に搬送し、取り出した。これらの処理により厚さ約3 nmの熱酸化膜がSiウエハ表面に形成された。このようにして形成した熱酸化膜の絶縁破壊耐圧を測定したところ、約95%が8 MV/cm以上の耐圧を示した。

【0103】これに対して自然酸化膜除去処理の際、バイアスを掛けずにHF/N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、OHガスを排気したものは、絶縁耐圧の値が非常にばらついており、約20%が8 MV/cm以下であった。これは自然酸化膜除去の際に表面にフッ素が残留し、このフッ素が酸化膜の膜質を低下させたり、厚さを不均一にしたためと考えられる。このように本実施例方法を用いることにより、絶縁耐圧の高い、良質のSi熱酸化膜を形成することができた。

【0104】なお、第13～第21の実施例ではいずれも試料に対向して電極を設け、この電極に対して試料の

電位を負に保ったが、接地電位や容器器壁に対して負になるよう保持してもよい。また、自然酸化膜を除去する材料としては、SiやAl合金に限らず、他の半導体や金属、金属シリサイド等でもよい。また、自然酸化膜を除去する方法としては、HF水溶液、 $\text{NH}_4\text{F}$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{HF}/\text{N}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$ 以外の、ハロゲン化水素を含む気体、液体、固体を用いてもよい。また、自然酸化膜除去後の処理としては、酸化、堆積、結晶成長に限らず、エッチングや不純物拡散などを行ってもよい。さらに、自然酸化膜を除去した表面は水素で覆われるが、この水素は実施例で述べたように、WF<sub>6</sub>などの中性ガスと反応させたり、加熱によって除去できるが、光照射や電子照射、イオン照射などにより除去してもよい。

【0105】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明を用いることで半導体や金属表面のハロゲンを除去することができ、選択CVDの選択性の向上、接触抵抗の低いコンタクトホールやビアホールの埋め込み、熱酸化膜や結晶の膜質向上、不純物拡散の均一性向上などが行え、半導体素子の電気的特性が向上する。また、Al合金などの配線の腐食を抑制することができるため、半導体素子製造の歩留まりが向上する。さらに、反応容器や真空部品、配管の腐食も抑制できるため、これらの寿命を延ばし、また腐食により生じるリークなどをなくすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施例方法に使用した表面処理装置の概略構成を示す断面図。

【図2】第1の実施例方法を説明するための工程断面図。

【図3】第3～第5の実施例方法で用いる表面処理装置の概略構成を示す断面図。

【図4】第3の実施例方法を説明するための工程断面図 \* 図。

\* 図。

【図5】第6の実施例方法に使用した表面処理装置の概略構成を示す断面図。

【図6】第6の実施例方法を説明するための工程断面図。

【図7】第7の実施例方法を説明するための工程断面図。

【図8】第13の実施例に係わる表面処理装置の概略構成を示す断面図。

【図9】第14の実施例に係わる表面処理装置の概略構成を示す断面図。

【図10】第15の実施例方法を説明するための工程断面図。

【図11】第16の実施例に係わる表面処理装置の概略構成を示す断面図。

【図12】第20の実施例に係わるSiの熱酸化装置の概略構成を示す断面図。

【符号の説明】

10、30、50…試料（被処理基体）、

11、51…反応容器、

13、35、52…試料台、

15、34、39…ヒータ、

16、37a、38a、53a、53b…ガス導入口、

17、37b、38b、53c…ガス排気口、

20、40、60、70…Si基板、

25、41、76…自然酸化膜、

26、42…ハロゲン化物層、

31…処理室、

32…プロセス室、

33…ゲートバルブ、

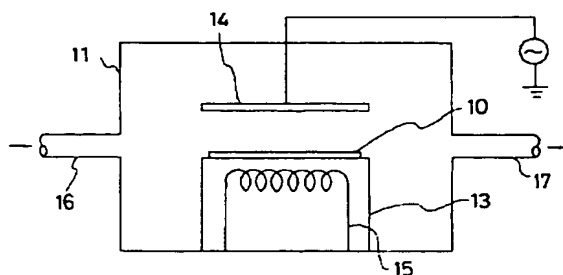
36…電子線源、

44、64、65、66、78…ClやFの汚染層、

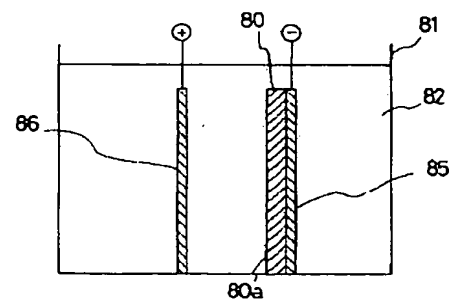
54…放電管、

55…導波管。

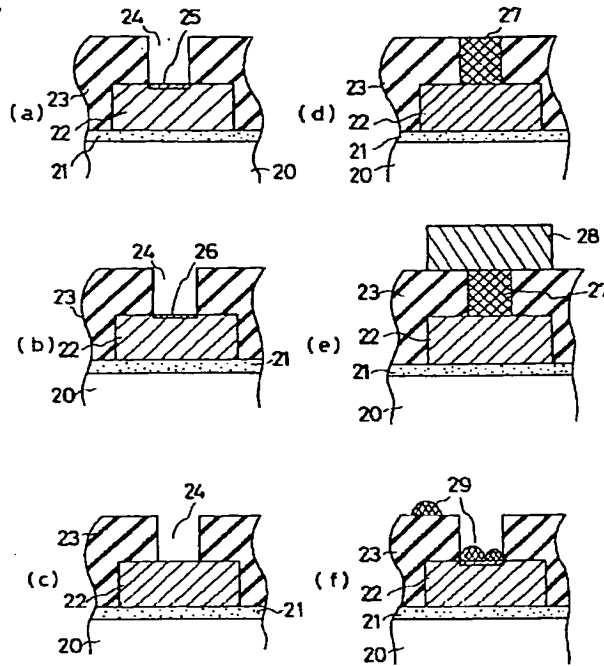
【図1】



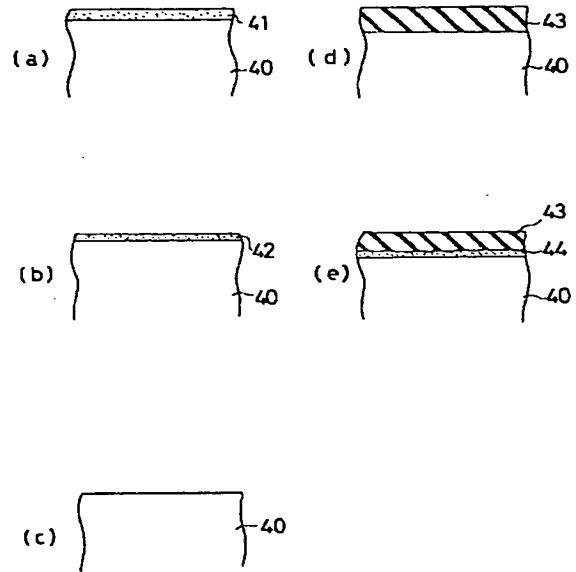
【図8】



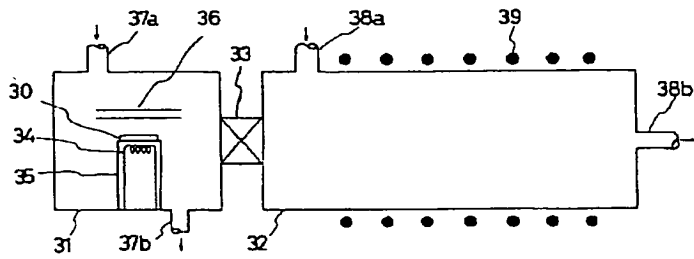
〔図2〕



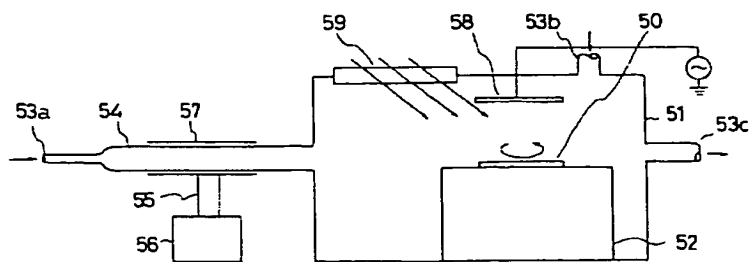
〔図4〕



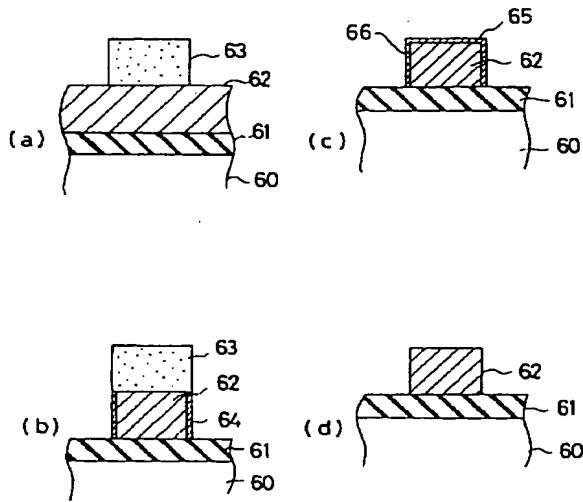
〔図3〕



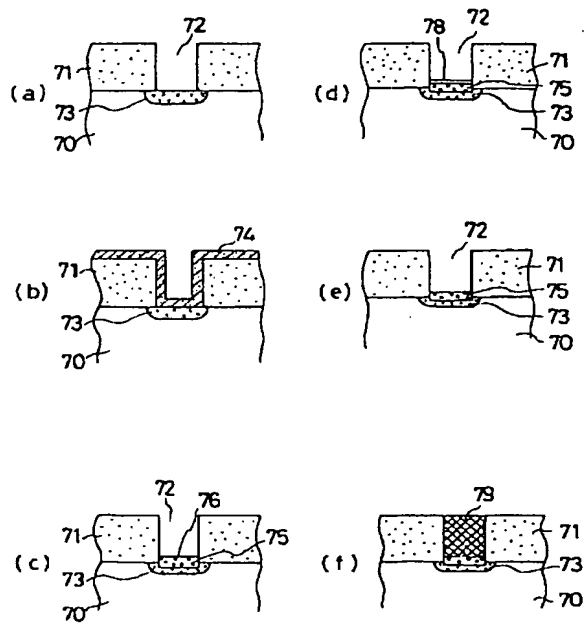
〔図5〕



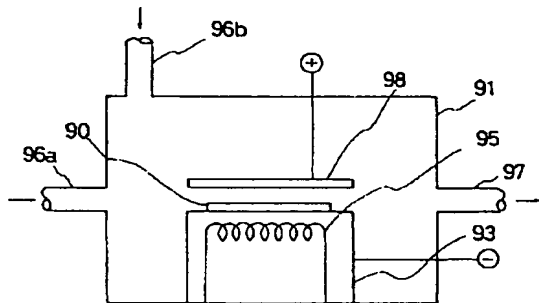
【図6】



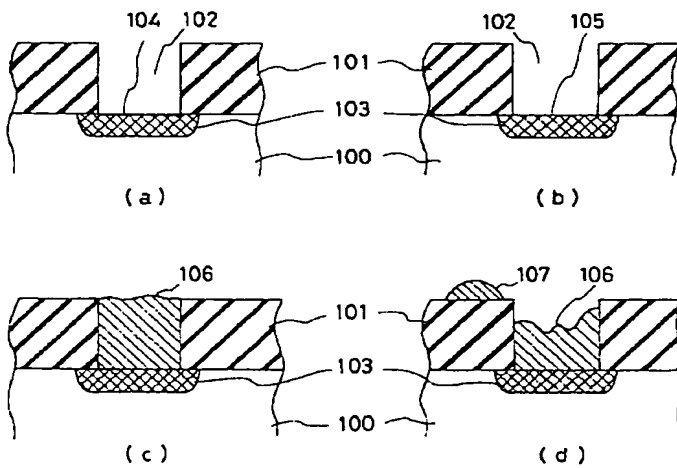
【図7】



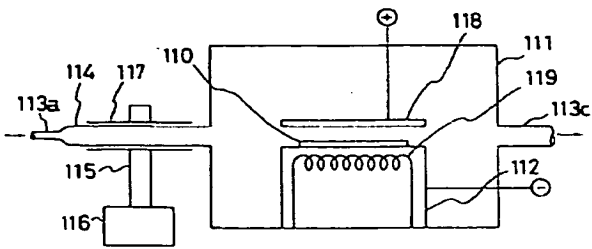
【図9】



【図10】



〔図 11〕



〔図 12〕

